

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公表特許公報 (A)

⑪ 特許出願公表
平3-504462

⑫ Int. CL.
B 01 J 13/00
G 02 B 5/20

識別記号
Z

序内整理番号
6345-4G
7724-2K

審査請求 未請求
予審査請求 有

⑬ 公表 平成3年(1991)10月3日

部門(区分) 2(1)

(全10頁)

⑭ 発明の名称 懸濁コロイド球

⑮ 特 願 平1-505816
⑯ 出 願 平1(1989)5月17日

⑰ 論証文提出日 平2(1990)11月15日
⑱ 国 原 出 願 PCT/GB89/00532
⑲ 国際公開番号 WO89/11555
⑳ 国際公開日 平1(1989)11月30日

優先権主張 ④ 1988年5月19日イギリス(GB)④ 8811894.8

② 発明者 ピュージ、ビーター・ニカラス イギリス国、ウスター・シャー・ダブリュ・アール・14・3・ビー・
テー、モールバーン、セント・アンドルーズ・ロード・55

③ 発明者 アカルサン、ブルース アメリカ合衆国、オクラホマ・74078、スタイルウォータ、オクラ
ホマ・ステイト・ユニバーシティ、デイバートメント・オブ・ファ
ジクス(番地なし)

④ 出願人 イギリス国 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・6・1・ティー・アーレ、ホワイトホール(番地なし)

⑤ 代理人 弁理士 川口 稔雄 外4名

⑥ 指定国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB, GB(広域特
許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許), US

請求の範囲

1. 脱水された本質的に完全なコロイド結晶を成長させる
ための方法であつて、

(I) 半径0.1ミクロン～1.0ミクロンの單一サイズコロイド
球の十分に混合した懸濁液を、適当なキャリヤー液中で
容積分率もが0.40を超えるように調整し、

(II) このコロイド懸濁液を2つの実質的に平行な面の間の
比較的狭い間隙に押入し、

(III) 前記面をこれらの面と平行な相対的運動運動にかけ
る連続的ステップを含み、但し前記相対運動の振動数がコ
ロイド球のブラウン運動の振動数より大きく、振幅が前記
2つの面の間隔とはほぼ同じである前記方法。

2. コロイド結晶が、脱水された本質的に完全な固心立方
構造を特徴とする請求項1に記載の方法。

3. コロイド球の最低容積分率が0.55である請求項1に記
載の方法。

4. 相対運動が直線的である請求項1に記載の方法。

5. 2つの面が平面状である請求項1に記載の方法。

6. 2つの面が同心的円筒状である請求項1に記載の方法。

7. 供られたコロイド結晶を2つの面の間に密封する後続

のステップも含む請求項1に記載の方法。

8. キャリヤー液の少なくとも一部分を漏光させて、2つ
の面の間にコロイド結晶を密封する後続のステップも含む
請求項1に記載の方法。

9. キャリヤー液と反応するゲル化剤を用いてコロイド結
晶用のゲルマトリックスを形成し、このゲルマトリックス
と結晶とを2つの面の間に密封する後続のステップも含む
請求項1に記載の方法。

10. 前記面の少なくとも1つが光学的に透明である請求項
1に記載の方法。

11. 懸濁液が水中の電荷安定化結晶コロイド球からなる請
求項1に記載の方法。

12. 電荷安定化結晶コロイド球がシリカ、チタニア、アル
ミニナ又はジルコニアのうちの1つである請求項11に記載の
方法。

13. 懸濁液が少なくとも1種類の有機キャリヤー液中の立
体安定化結晶コロイド球からなる請求項1に記載の方法。

14. 立体安定化結晶コロイド球がシリカ、チタニア、アル
ミニナ又はジルコニアのうちの1つである請求項13に記載の
方法。

日本 / AVAILABLE COPY

特表平3-504462 (2)

15. 有機キャリヤー液がドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン及び二硫化炭素のうちの少なくとも1つである請求項13に記載の方法。

16. コロイド結晶を圧縮し且つ焼結する後続のステップを含む請求項1に記載の方法。

17. コロイド球の屈折率がキャリヤー液の屈折率に近いが全く同じではない請求項1に記載の方法。

18. キャリヤー液中の配向された本質的に完全なコロイド結晶を含み、コロイド結晶とキャリヤー液とが2つの層間に挿入されているコロイド結晶装置。

19. 前記層の少なくとも1つが光学的に透明である請求項18に記載の装置。

20. コロイド結晶が2つの層の間に密封されている請求項18に記載の装置。

21. キャリヤー液の少なくとも一部分が蒸発によって除去された請求項18に記載の装置。

22. キャリヤー液がゲルマトリックスに形成されている請求項18に記載の装置。

23. コロイド結晶が電荷安定化ポリマー-コロイド球からなり、キャリヤー液が水である請求項18に記載の装置。

24. 電荷安定化ポリマー-コロイド球がポリスチレンである請求項23に記載の装置。

25. コロイド結晶が立体安定化ポリマー層からなり、キャリヤー液が少なくとも1種類の有機液である請求項18に記載の装置。

26. 立体安定化ポリマー-コロイド球がポリメチルメタクリレートである請求項25に記載の装置。

27. キャリヤー液がドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン及び二硫化炭素からなる有機液の少なくとも1つである請求項25に記載の装置。

28. コロイド球の半径及びコロイド結晶の屈折率が、特定の波長を反射し且つ他の波長を透過すべく協働するように選択されている光学的ノッチフィルタを構成する請求項18に記載の装置。

29. コロイド結晶セラミックを構成する無機コロイド球の配向された本質的に完全な結晶アレイを含むコロイド結晶装置。

30. 無機コロイド球がシリカ、チタニア、アルミニウムジルコニアのうちの1つである請求項29に記載の装置。

明細書
図面コロイド球

本発明は恩活コロイド球からの結晶の成長に係わり、より特徴的には配向されたコロイド結晶の成長方法及びこの方法で製造した装置に係わる。

コロイド球は均一サイズの完全に丸い粒子であり、通常はポリマー又はセラミックのような材料で作られる。コロイド球は硬質又は軟質、中質又は多孔質の球として製造できる。コロイド球はエマルジョン重合のような方法、又は均一に成長するよう作られた小さい種子を用いる方法によって製造し得る。これらの球はコロイド結晶と称する空間アレイ(spatial array)を構成すべくパッキングすることができるが、この空間アレイは長範囲の規則性をもたない。コロイド結晶は自由空気中に存在し得、又は恩活液として使用されるような液体で満たされた空間スペースをもって存在し得る。

均一サイズの球状コロイド粒子を液体中に懸濁せると、粒子濃度の増加に伴って球の性状が既る範囲で変化する(P.H.Ferry及びH.van Hees,Nature 320, No. 5860, p. 840, 1986)。相互作用が過渡で反発的な球、即ち本質的に硬質

の球の場合には、その濃度を容積分率 ϕ 、即ち懸濁液の総容量のうち粒子が占める分量によって表す。

$\phi \leq 0.49$ では、懸濁粒子の平均状態が液体状態である。この場合は粒子がブラウン運動によって懸濁液全体に分散できる。 $\phi \geq 0.55$ では前記平衡状態が結晶状態である。この場合は、粒子が規則的空間アレイ中の部位に配置される。 $0.49 \leq \phi \leq 0.55$ では、液体相と結晶相とが同時に存在する。 $\phi \geq 0.58 \sim 0.60$ では平衡状態が結晶状態であると予想されるが、懸濁液の粘度が高いために粒子の運動が妨害されて、結晶化が本質的に抑制され且つガラス状非晶質固相が形成されると考えられる。

結晶化メカニズムは2つ先見されている。即ち、試料を混和し静置すると、 $0.49 \leq \phi \leq 0.58$ では試料全体にランダムに分配された部位で結晶の核が均一に形成され、小さいコンパクトな結晶子がランダム空間で成長する。 $\phi \geq 0.58$ (即ちガラス状態の近傍)では、試料セルの壁に結晶の核が不均一に形成され、大きくて不規則な形狀の結晶子が内側に成長する。

これら2つのメカニズムによって自然に形成された結晶は下記の3つの特徴を有し、そのため材料としての使用に

特許平3-504462(3)

は向かない：

(i)これらの結晶は多くの微細欠陥を含む。実際、これらの結晶は、同心立方構造(f.c.c.)及び六方最密構造(h.c.p.)がランダムに混在した構造を有する。

(ii)結晶子の配向がランダムである。

(iii)不可逆的に粒子境界が、不完全な結晶パッキング状態で、試料の大きな部分を占める。

本発明では、十分に混合した單一サイズコロイドは過濾液を2つの実質的に平行な面の間の比較的狭い間隙で穿孔處理することによって前記問題を解決する。本発明は、配向された本質的に完全なコロイド結晶の成長方法と、この方法によって製造した結晶とを提供する。

配向された本質的に完全なコロイド結晶を成長させるための本発明の方法は下記の過程ステップを含む：

(i)半径0.1ミクロン～1.0ミクロンの單一サイズコロイド球の十分に混合した過濾液を、適当なキャリヤー液中で容積分率より0.40を超えるように調整する。

(ii)このコロイド過濾液を2つの実質的に平行な面の比較的狭い間隙に導入する。

(iii)前記面をこれらの面と平行な相対的運動運動にかけ

る。この相対運動の振動数はコロイド球のブラウン運動の振動数より大きくなり、振幅は前記2つの面の間の間隙とは同じにする。

本発明の方法によれば、单一サイズコロイド球の容積容積分率は通常5%未満である。

コロイド球の最大容積分率は0.35が好ましい。

プレートの相対運動は速度が好ましい。

前記2つの面は平面又は同心的円筒形にし得る。

適当な過濾用キャリヤー液の選択は、漏れ率が粒子の漏れ率に近い、但し全く同じではないような液体を選択しなければならないという点を特徴とし得る。

実質的単結晶構造を樹立するのに十分なだけ振動運動を行ったら、キャリヤー液を前記面の間に保持すべく適当な密封手段を適用し得る。あるいは、キャリヤー液をグル化用試薬に暴露して、コロイド粒子を所望の単結晶構造に保持する安定なグルマトリックスを形成してもよい。既述の方法として、コロイド粒子が自己支持固体を形成し得る場合にはキャリヤー液を蒸発させる。

適用する振動運動の振幅はコロイド単結晶の形成にとって極めて重要な要素である。この振幅を算出にかけられる

2つの面の間の間隙の幅とほぼ同じにすると完全な単結晶が得られる。これは、約1単位のひずみの適用に対応する。即ち、各粒子が直接層中の粒子に対して約1つの粒子の直径に等しい距離にわたり穿孔液中を移動する状態に対応する。振幅をこれより小さくすると結晶化は抑制され、振幅をこれより大きくすると形成される結晶がより複雑になる。

振動の振動数も重要である。振動周波の適用によって生じる動きは球の自然のブラウン運動を凌ぐものでなければならぬ。ブラウン運動時間 τ は下記のように定義できる：

$$\tau = \frac{2}{\zeta} R^2 (K_B T)^{-1} \quad (1)$$

前記式中 ζ は低剪断速度で測定した粘度の粘度であり、Rは粒子の半径、 K_B はボルツマン定数、Tは絶対温度を表す。

前記によって固形される結晶化の条件は、

$$\zeta \tau > A \quad (2)$$

である。

前記式中、Aはほぼ1の数を表す。

配向された本質的に完全なコロイド結晶を製造するのに

必要な振動回数は通常100～1000である。プレート間の間隙は50～1000ミクロンが一般的である。

適当なコロイド結晶が成長すると、これらの結晶を通過する光が回折されて幾つかの束になった方向に集中するようになる。これらの回折图形は、コロイド球が振動の間に、前記2つの面と平行な一組の六方晶面平面を有する流動的同心立方構造に配置されることを示すものである。振幅サイクルの適当な時点で穿孔を停止すると、f.c.c.単結晶が現れる。

配向された本質的に完全なコロイド結晶の典型的用途としては、レーザ用セーフティゴーグル及び他の光学的用途における光学的ノッチフィルタもしくはナローバンドフィルタとしての使用、高密度の高い高強度セラミックの製造における使用、又は本質的に完全に規定され且つ配向された荷重を必要とする他の技術分野、例えば導電性電材料の製造における使用等が挙げられる。光学的用途でコロイド結晶が必要とされる場合には、実質的に平行な前記面の少なくとも1つが光学的に透明でなければならない。

光学的ノッチフィルタは、完全な結晶を形成すべく被覆した複数(通常は10～1000)の六方最密構造単一サイズコロ

特表平3-504462 (4)

イド溶液を含み得る。

このような構造体を白色光で直角に照射すると、直角による反射に因してプラックの条件を満たすスペクトル成分が強く背面反射される。これに対し、他の波長の光は余り吸収されずにフィルタを通過する。

距離dの間隔をおいた複数の粒子層の場合には、プラックの背面反射の条件が下記のようになる：

$$2d = \lambda \cdot n^{-1} \quad (3)$$

同様式中、 λ は反射光の真空中の波長であり、nはコロイド溶液の屈折率である。この場合のコロイド溶液は、キャリヤー球中のコロイド球の屈折率であると定義される。最密f.c.c.構造の場合は、球の半径Rと層の間隔との関係が下記の式で示される：

$$d = 2\sqrt{2/3} R = 1.633R \quad (4)$$

従って、式(3)は下記のようになる：

$$R = \lambda \cdot (8.27n)^{-1} \quad (5)$$

例えば、半径102nmのコロイド球を使用すれば、屈折率1.5のコロイド球を用いて波長500nmの光をブロックするフィルタが得られる。

背面方角以外の角度での反射も有効であり得る。例えば、

より大きい半径R = 300nmの球(及び屈折率1.5のキャリヤー球)を使用した場合でも、波長 $\lambda = 480nm$ の光が(直角)入射方向から約33°の角度で3つのビームに回折されるため、透過光はまだ十分に遮蔽される。但し、この場合は別の反射も生じる。即ち、 $\lambda = 738nm$ の光が約70°の角度で反射し、且つ $\lambda = 588nm$ の光が約110°の角度で反射し、且つ $\lambda = 688nm$ の光が約121°の角度で反射する。

それにも拘わらず、より大きい球(直角が背面反射を起こす100nmではなく約300nm)の使用が製造プロセスにとって有利なこともある。例えば、結晶化に必要なより狭い粒度分布を得るためにには、より大きい球を製造する方が簡単である。

ノッチフィルタの場合はコロイド球層の枚数Nが、2つの要因、即ちフィルタの充分解像及び結晶のバランスがとれるように決定される。フィルタによって除去されるスペクトル層の枚数は下記の式によつてほぼ正確に求められる：

$$\Delta / \lambda \cdot n = N^{-1} \quad (6)$$

例えば、層の数を100にすれば約10°の分解能 Δ / λ が得られる。フィルタの精度は、コロイド球の光学的非均質性に大きく依存する。

光学的ノッチフィルタを形成するための典型的コロイド懸濁材料は、電荷安定化(charge-stabilized)ポリマーのコロイド球、例えばポリスチレンを水に懸濁したもの、立体安定化(sterically-stabilized)ポリマーのコロイド、例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)をドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン又は二硫化炭素のような有機溶剂もしくはこれらの有機溶の混合物に懸濁したものである。あるいは、シリカ、チタニア、アルミニウムはジルコニアのような物質のコロイド球を水中で電荷安定化するか、又はドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサンもしくは二硫化炭素のような有機溶もしくはこれらの有機溶の混合物中で立体安定化して使用することもできる。

本発明は高強度セラミックの製造にも適用できる。水中で電荷安定化するか又はドデカンもしくはシクロヘキサンのような有機溶中で立体安定化したシリカ、アルミナ、ジルコニア又はチタニアのようなセラミック材料のコロイド球は固形懸濁として製造される。現在の製造方法では、この材料を詰込みにかけてグリーンボディを形成し、これを乾燥し且つ焼成して最終製品を得る。高強度セラミック

の場合にグリーンボディに要求される条件は、乾燥時の収縮を最小限にするために球の全体の密度が高いこと、並びに最終焼結物質に属性の種類(sacrifice)となり得る空隙(又は局部的な低密度領域)が存在しないことの2つである。後者の条件に基づけば、多結晶質のグリーンボディは不適切である。なぜなら、潜在的活性源となる粒子境界が結晶子の間に存在するからである。この問題を回避するために、現在では球をアモルファス状又はガラス状に配置するのが好ましいとされている。但し、圧縮した单一サイズ球の最大容積分率 ϕ が約0.64(ランダム詰込密度)であるのに対し、結晶最密構造の容積分率はそれよりかなり大きくなつて約0.74である。

本発明を使用する場合は例えば、容積分率 $\phi = 0.6$ のセラミック材料コロイド球懸濁液を、振動露盤を適用できるように設計した型の中に注入する。直角サイクルを十分な回数にわたって経過すると、球が完全なf.c.c.結晶として空間的に配置される。この結晶を焼結前に圧縮して $\phi = 0.74$ にする。この処理によって、前述のごとき全体的又は局部的な低密度の問題が解消される。振動露盤を平面又は円筒形の形態に使って適用すれば、セラミックのシート又はパ

特許平3-504462(5)

本装置は、コロイド懸濁液のブラウン運動より大きい振動数とプレート2及び3の間に同様にはば等しい振幅とを有する正確な垂直方向振動を発生させる。

一実施例として、シリカ球を0.57の容積分率で水中に懸濁させたコロイド懸濁液をガラスプレート2及び3の間に100ミクロンの間隔に導入した。スタッピングモーター5及び振動装置6を用いて、振幅約100ミクロン、周波11Hzでプレート3を側方に振動させる。約1000サイクル後結晶層が形成される。

第2図の装置は、第2図及び第3図に示すような光学的ノッチフィルタの一体的部分となる本質的に完全な組成されたコロイド結晶材料を製造するのに使用し得る。コロイド懸濁液1は、第1図に基づいて説明した正確に制御される相対運動による階級化に起因して、組成された本質的に完全なコロイド結晶が結晶状配置体11になっている。実施例として、プレート2及び3の一方又は双方を第1図のようなフロートガラスではなく光学的特性を有するレンズ材料で構成してもよい。結晶層が形成されたら、エボキシ接着剤12を用いてプレート2及び3の端部で界面を密封する。第3図の平面図に示すように、このノッチフィルタの平面の

イアが得られる。

ここで、組合図を参照しながら本発明の非限定的な特徴と用途を説明する。

第1図は本質的に完全なコロイド結晶を平面直角形に使って組成するのに使用される装置の一実施例を簡単に示す説明図である。

第2図は光学的ノッチフィルタの簡単な断面図である。

第3図は第2図に示したノッチフィルタの簡単な平面図である。

第4図は本質的に完全なコロイド結晶を円筒形に使って組成するのに使用される装置の簡単な断面図である。

本発明は第1図に示すように、十分に混合したコロイド懸濁液1を2つのフロートガラスプレート2及び3の間に配置することによって実現される。コロイド懸濁液1は平均約100μmのコロイド球を含む。ガラスプレート2及び3の厚みは約0.5mm~1.0mmである。これら2つのプレートの間に、界面を設けるためのスペーサ4が配置されている。この間隔の幅は50~1000ミクロンにし得る。スタッピングモーター5及び振動装置6により、プレート3をプレート2に対して側方へ直線的に相対運動させる。スタッピングモーター及

大きさは約5cm×5cmである。

本発明を使用して円筒形の製品を作ることもできる。第4図は、同心的に配置された厚み約1mmの円筒形アレート22とロッド23との間にコロイド懸濁液21が導入されるようになっている装置を示している。ロッド23にはスタッピングモーター24によって振動振幅力が作用する。円筒形アレート22とロッド23との間に約50ミクロン~1000ミクロンの間隔が設けられている。振動の振幅は前記間隔の幅とほぼ等しくなるように選択される。

第1図及び第4図に示した装置は、水中電荷安定化アルミニナのような材料を容積分率約0.6で用いて形成したコロイド懸濁液1及び21を使用して、高強度セラミックのシート及びパイプを製造するのに使用し得る。

Fig.1.

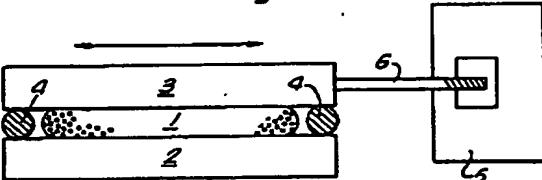
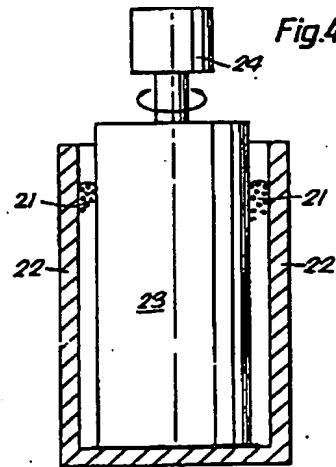


Fig.4.

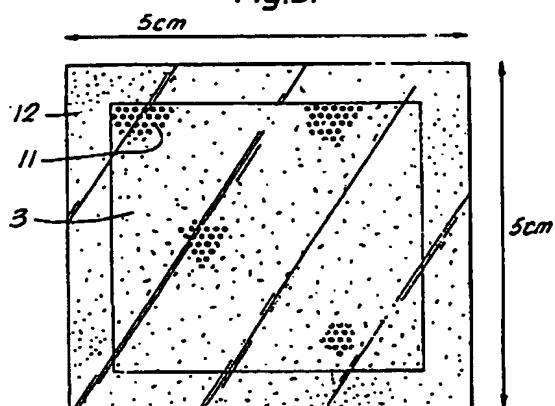


平成2年11月15日

Fig.2.



Fig.3.



39-504-1

粗面コロイド球

本発明は粗面コロイド球に係わり、より特徴的には記載されたコロイド結晶の成長方法及びこの方法で製造した粗面に係わる。

コロイド球は均一サイズの完全に丸い粒子であり、通常はポリマー又はセラミックのような材料で作られる。コロイド球は硬質又は軟質、中実又は多孔質の球として製造できる。コロイド球はエマルジョン重合のような方法、又は均一に成長するように作られた小さい微粒子を用いる方法によって製造し得る。これらの球はコロイド結晶と称する空間アレイ(spatial array)を形成すべくパッキングすることができるが、この空間アレイは長範囲の屈折性をもたない。コロイド結晶は自由空気中に存在し得、又は液体として使用されるような液体で満たされた球間スペースをもつて存在し得る。

均一サイズの球状コロイド粒子を液体中に懸濁させると、粒子濃度の増加に伴って球の性状が異なる範囲で変化する

特許庁長官 構造 請求



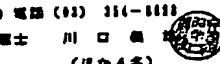
1. 特許出願の既存 PCT/GB 89/00532

2. 発明の名称 粗面コロイド球

3. 特許出願人

住所 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・エ・エ・ティー・アール、ホワイトホール(番地なし)

名前 イギリス国

4. 代理人 東京都新宿区新宿 1丁目 1番14号 山田ビル
(郵便番号 160) 電話 (03) 336-1111
(03) 336-1111 代表 川口 勝
(ほか4名)

5. 補正書の提出年月日 1990年5月29日

6. 補正書類の日録
(1) 補正書の粗訳文

1通

方式 ①
審査

(P.N.Passey及びN.van Hees,Nature 320, No.6060, p.840, 1986)。相互作用が過渡で反応的な段階、即ち本質的に硬質の球の場合には、その濃度を容積分率で、即ち懸濁液の総容量のうち粒子が占める分量によって表す。

光学的ノッチフィルタを形成するための典型的コロイド空気材料は、電荷安定化(charge-stabilized)ポリマーのコロイド球、例えばポリスチレンを水に懸濁したもの。立体安定化(sterically-stabilized)ポリマーのコロイド、例えばポリメタルマククリート(PHMA)をドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン又は二硫化炭素のような有機キャリヤー液もしくはこれらの有機液の混合物に懸濁したものである。あるいは、シリカ、アルミナ又はジルコニアのような物質のコロイド球を水中で電荷安定化するか、又はドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサンもしくは二硫化炭素のような有機液もしくはこれらの有機液の混合物中で立体安定化して使用することもできる。

本発明は高強度セラミックの製造にも適用できる。水中で電荷安定化するか又はドデカンもしくはシクロヘキサンのような有機液中で立体安定化したシリカ、アルミナ、ジルコニア又はチタニアのようなセラミック材料のコロイド球は強度保持として製造される。現在の製造方法では、

27. キャリヤー液がドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン及び二硫化炭素からなる有機液の少なくとも1つである請求項25に記載の装置。
28. コロイド球の半径及びコロイド結晶の屈折率が、特定の波長を反射し且つ他の波長を透過すべく協働するように選択されている光学的ノッチフィルタを構成する請求項に18記載の装置。
29. コロイド結晶セラミックを構成する、請求項1に記載の方性で製造した無機コロイド球の記述された本質的に完全な結晶アレイを含むコロイド結晶装置。
30. 無機コロイド球がシリカ、チタニア、アルミナ又はジルコニアのうちの1つである請求項28に記載の装置。

特許平3-504462(7)

この材料を空込みにかけてグリーンボディを形成し、これを乾燥し且つ焼結して最終製品を得る。高強度セラミックの場合にグリーンボディに要求される条件は、乾燥時の収縮を最小限にするために球の全體的密度が高いこと、並びに最高焼結温度に異性の相転(solid-state)となり得る空隙(又は局部的な低密度領域)が存在しないことの2つである。後者の条件に基づけば、多孔品質のグリーンボディは不適切である。なぜなら、潜在的異性源となる粒子境界が結晶子の間に存在するからである。この問題を回避するために、現在では球をアモルファス状又はガラス状に配置するのが好ましいとされている。但し、圧縮した单一サイズ球の最大容積分率が約0.64(ランダム詰込み密度)であるのに対し、結晶最密構造の容積分率はそれよりかなり大きくて約0.74である。

補正書の写し(説明文)提出書(特許出第16(第6回))

平成2年11月19日

国

特許庁長官 執務課 長取

1. 特許出願の表示 PCT/GB 89/00632

2. 発明の名称 無機コロイド球

3. 特許出願人

住所 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・エ・エ・エイ・アール、ホワイトホール(番地なし)
名前 イギリス国

4. 代理人 東京都新宿区新宿1丁目1番10号 山田ビル
(郵便番号160) 電話(03) 331-1111
(03) 分机士 川口 晴美


5. 補正書の提出年月日 1990年6月25日

6. 領用書類の目録

(1) 補正書の説明文

1通

方式
審査

別紙 1

適当な懸濁用キャリヤー液の選択は、屈折率が粒子の屈折率に近い、但し全く同じではないような液体を選択しなければならないという点を特徴とし得る。

実質的単結晶構造を樹立するのに十分なだけ振動運動を行ったら、キャリヤー液を前記図の間に保持すべく適当な密封手段を適用し得る。あるいは、密封の前に、キャリヤー液をゲル化用試薬に暴露して、コロイド粒子を所定の単結晶構造状態に保持する安定なゲルマトリックスを形成してもよい。第3の方法として、コロイド粒子が自己支持構造体を形成し得る場合にはキャリヤー液を廃棄させ、次いで密封手段を適用する。

適用する振動運動の振幅はコロイド単結晶の形成にとって極めて重要な要素である。この振幅を貢献にかけられる2つの面の間の間隔の値とは同じにすると完全な単結晶が得られる。これは、約1の単位のひずみの適用に対応する。即ち、各粒子が振舞層中の粒子に対して約1つの粒子の直径に等しい距離にわたり許容度中を移動する状態に対応する。振幅をこれより小さくすると結晶化は誘起されず。

別紙 2

本発明は第1図に示すように、十分に混合したコロイド懸濁液1を2つのフロートガラスプレート2及び3の間に配置することによって実施される。コロイド懸濁液1は半径約100nmのコロイド球を含む。ガラスプレート2及び3の厚みは約0.5mm~1.0mmである。これら2つのプレートの間に、間隙を設けるためのスペーサ4が配置されている。この間隙の値は50~1000ミクロンにし得る。ステッピングモーター5及び直線並進装置6により、プレート3をプレート2に対して四方へ直線的に相対移動させる。ステッピングモーター及び直線並進装置は、コロイド懸濁液のブラウン運動より大きい振動数とプレート2及び3の間の間隔にはほぼ等しい振幅とを有する正確な直線側方振動を発生させる。

一実施例として、シリカ球を0.57の容積分率で水中に懸滴させたコロイド懸濁液をガラスプレート2及び3の間に100ミクロンの間隔で導入した。ステッピングモーター5及び並進装置6を用いて、振幅約100ミクロン、周期10sでプレート3を側方に振動させる。約1000サイクル後に結晶層が形成される。

特表平3-504462(8)

振幅をこれより大きくなると形成される構造がより複雑になる。

振動の振動強度も重要である。振動周期の適用によって生じる動きは次の自然のブラウン運動を模ぐものでなければならない。ブラウン振幅時間 τ は下記のように定義できる：

$$\tau = \sqrt{R^2/(k_B T)^{-1}} \quad (1)$$

前記式中 k_B は低真菌温度で測定した懸濁液の粘度であり、 R は粒子の半径、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。

前記装置は、第2図及び第3図に示すような光学的ノッチフィルタの一体的部分となる本質的に完全な配向されたコロイド結晶材料を凝縮するのに使用し得る。コロイド懸濁液1は、第1図に基づいて説明した正確に制御される相対運動による配列化に起因して、配向された本質的に完全なコロイド結晶が結晶状配向体11になっている。実施例として、プレート2及び3の一方又は両方を第1図のようなフロートガラスではなく正確な光学的特性を有するレンズ材料で構成してもよい。結晶層が形成されたら、エポキシ樹脂剤12を用いてプレート2及び3の両端部で間隙を密封する。第3図の平面図に示すように、このノッチフィルタの平面の大きさは約5mm×5mmである。

33 3

17. コロイド球の屈折率がキャリヤー液の屈折率に近いが全く同じではない請求項1に記載の方法。

18. 請求項1に記載の方法で製造した配向された本質的に完全なコロイド結晶がキャリヤー液中に含まれており、コロイド結晶とキャリヤー液とが2つの面の間に挿入されているコロイド結晶装置。

19. 前記図の少なくとも1つが光学的に透明である請求項18に記載の装置。

20. コロイド結晶が2つの面の間に密封されている請求項18に記載の装置。

21. キャリヤー液の少なくとも一部分が蒸発によって除去された請求項18に記載の装置。

22. キャリヤー液がゲルマトリックスに形成されている請求項18に記載の装置。

23. コロイド結晶が電荷安定化ポリマー-コロイド球からなり、キャリヤー液が水である請求項18に記載の装置。

24. 電荷安定化ポリマー-コロイド球がポリスチレンである請求項23に記載の装置。

特許平3-504462(8)

25. コロイド結晶が立体安定化ポリマー球からなり、キャリヤー液が少なくとも1種類の有機液である請求項18に記載の装置。

26. 立体安定化ポリマー-コロイド球がポリメタルメタクリレートである請求項25に記載の装置。

国際特許申立書		PCT/GB 89/00532
International Application No.		
International Patent Classification (IPC) or its Sub-Classification and/or IPC ⁴ : C 30 B 5/00, G 02 B 5/24		
B. PCT INFORMATION		
International Organization Entered:		
Classification System:		
IPC ⁴	C 30 B, G 02 B	
International Organizations where International Publications to the Patent and Trademark Office are submitted, and the names of the relevant offices:		
C. DOCUMENTS REFERENCED TO IN THE APPLICATION*		
Classification of References*, and numbers, where appropriate, of the relevant paragraphs**		
X	US. A. 0166958 (UNIVERSITY OF PITTSBURGH) 22 JANUARY 1986, see page 2, lines 1-11; page 5, lines 13-27; page 7, lines 1-18; claims 1,18	18-20,22-25, 26
V	--	27,29,30
X	Applied Spectroscopy, vol. 38, no. 6, 1984, Society for Applied Spectroscopy (Baltimore, Maryland, US); R.L. Flanag et al.: "Development of a new optical waveguide surface filter: determination of its utility in raman spectroscopy", pages 847-850, see page 848, paragraph: "Experimental"	18-20,23, 24,28
V	--	27,29,30
A	US. A. 3458249 (GARRETT) 22 July 1969, see column 2, lines 32-49; claims 1,2	18-20, 28-30
A	US. A. 4099854 (DECKER et al.) 11 July 1978, see claim 3	18-20, 28-30
* Special attention is drawn to the following:		
- The application of this invention is not limited to the use of a conventional or a polymer stabilizer.		
- The application of this invention is not limited to the use of any solvent.		
- The application of this invention is not limited to the use of any specific type of polymer.		
- The application of this invention is not limited to the use of any specific type of liquid.		
- The application of this invention is not limited to the use of any specific type of particle.		
- The application of this invention is not limited to the use of any specific type of filter.		
- The application of this invention is not limited to the use of any specific type of material.		
- The application of this invention is not limited to the use of any specific type of device.		
- The application of this invention is not limited to the use of any specific type of apparatus.		
** Reference numerals of the prior art cited		
D. CERTIFICATE FORM		
Date of the earliest priority of the present invention	Date of entry of the international application	
23rd August 1989	27.08.89	
INTERNATIONAL BUREAU		
EUROPEAN PATENT OFFICE		
L. ROSSI		

C. DOCUMENTS REFERENCED TO IN THE APPLICATION* International Organization, and number, where appropriate, of the relevant documents		
Category	Document or Document, and number, where appropriate, of the relevant document	Remarks in Case of
A	Physical Review A, vol. 10, no. 1, August 1974, The American Physical Society, S.J. Akesson et al.: "Shear-induced partial translational ordering of a colloidal solid", pages 906-918, see pages 908,909	1
A	Nature, vol. 281, 4 September 1979, Macmillan Journals (London, GB), M.A. Clark et al.: "tiny colloidal crystals", see pages 57-60	
A	Nature, vol. 317, 19 September 1985, (London, GB), F. Caruso: "A speedy way to poor crystals", page 261, see the whole article	1,16
A	Nature, vol. 320, 27 March 1986 (London, GB), P.M. Morse et al.: "Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres", pages 340-342, see page 340 cited in the application	1-3

國 國 王 聯 合

GB 6900612
SA 22761

This annex lists the patent family numbers related to the patent documents cited in the aforementioned International search report.
The numbers are as contained in the European Patent Office (EPO) file as of 01/01/95.
The European Patent Office is at no way liable for any patent(s) which can thereby grant for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publishing date	Patent family numbers	Publishing date
EP-44- 01683922	22-01-86	US-A- 4632517 CA-A- 1257705 DE-A- 3555452 JP-A- 61083502	10-12-86 25-07-85 29-12-85 29-04-85
US-A- 3416249	29-03-89	None	
US-A- 4098354	11-07-78	None	

For more details about this annex, see Official Journal of the European Patent Office, No. 1A/95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.